

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331444

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl. C09J179/08
C09J 7/00
C09J 7/02
// C08G 73/10

(21)Application number : 04-144181

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1992

(72)Inventor : OKUGAWA YOSHITAKA
YOSHIDA TATSUHIRO
SUZUKI TOSHIO

(54) FILM ADHESIVE CAPABLE OF HEAT BONDING AT LOW TEMPERATURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film adhesive, composed of a specific polyimide resin, bondable at low temperatures in a short time, excellent in heat resistance, bonding operation efficiency, dimensional accuracy and reliability and useful as a semiconductor packaging materials, etc.

CONSTITUTION: The film adhesive is composed of a polyimide resin, obtained by reacting (A) an acid component composed of (a) mol ethylene glycol bistrimellitic dianhydride and (b) mol other tetracarboxylic dianhydrides with (B) an amine component composed of (c) mol α,ω -bis(3-aminopropyl) polydimethylsiloxane, (d) mol 1,3-bis-(3-aminophenoxy)benzene and (e) mol other diamines at ratios of $\geq 0.6[(a)/[(a)+(b)]]$, $0.05 \leq [(c)/[(c)+(d)+(e)]] \leq 0.6$, $0.6 \leq [(c)+(d)]/[(c)+(d)+(e)]$ and $0.900 \leq [(a)+(b)]/[(c)+(d)+(e)] \leq 1.06$ and carrying out the imide cyclization and having $\leq 350^\circ \text{C}$ glass transition temperature. Furthermore, this adhesive is applied to one or both surfaces of a heat-resistant film substrate to afford the film adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3164324

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 02.03.2004

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] b mols of tetracarboxylic dianhydride of a mols of ethylene glycol bis-trimellitic acid 2 anhydrides and others, [component / acid] An amine component alpha, c mols of omega-screw (3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane, 1, d mols of 3-screw (3-amino phenoxy) benzene, It consists of e mols of other diamines. $a/(a+b) \geq 0.6$, $0.05 \leq c/(c+d+e) \leq 0.6$, and $0.6 \leq (c+d)/(c+d+e)$, and $0.900 \leq (a+b)/(c+d+e) \leq 1.06$ Film adhesive with which the glass transition temperature which both components were made to react and carries out an imide ring closure at a rate consists of polyimide resin 350 degrees C or less.

[Claim 2] Film adhesive with which the adhesives of claim 1 were given to one side or both sides of a heat-resistant film base material.

[Claim 3] Film adhesive of claim 2 whose heat-resistant film base material is the polyimide film whose glass transition temperature is 350 degrees C or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in the adhesive strength to the silicon substrate metallurgy group for which it was suitable as the electronics application excellent in thermal resistance, especially a semi-conductor mounting ingredient, and relates to the film adhesive which can be pasted up in a low-temperature short time.

[0002]

[Description of the Prior Art] While a semiconductor chip is enlarged by highly efficient large capacity-ization in recent years, it is required that the magnitude of a component should maintain the appearance which is not different from the former from the demand of an electronic equipment miniaturization. Some new mounting methods corresponding to the densification and high density assembly of this semiconductor chip are proposed. There are two structures of LOC (lead-on chip) which carries a lead after COL (chip-on lead) and the chip which carry a chip on the leadframe which does not have a die pad in this new mounting method. Although a chip area is too large and it becomes impossible to secure the area of an inner lead by the conventional method, by these methods, a semiconductor chip and a leadframe can be pasted up by the double faced adhesive tape, and it can dedicate to the package of the same appearance as the former in spite of increase of the chip area by large-capacity-izing. Furthermore, advantages, such as wiring in a chip, rationalization of wire bonding, and signal improvement in the speed by wiring compaction, can also be mentioned.

[0003] In the semiconductor device of COL and LOC structure, the semiconductor chip and the leadframe are being fixed by adhesives. When thermal stress, such as the time of that an interface does not exfoliate in these adhesives at the time of moisture absorption and reflow solder and a temperature cycle, is received, the adhesive strength excellent in an interface not exfoliating etc. is required. Moreover, it is not desirable from polluting work environment, a lead, etc. that there are many volatile components at the time of heating adhesion. when mass-production nature is furthermore considered, adhesion is possible in a short time as much as possible — a certain thing is desired. Conventionally, what applied adhesives to paste-like adhesives and a heat-resistant base material is used for these applications. Although the heat-curing mold resin of an epoxy resin system, an acrylic resin system, and a rubber-phenol resin system is used as adhesives, heat hardening with many ionicity impurities takes elevated-temperature long duration, and the ingredient which cannot say easily that is filling the above-mentioned demand — hygroscopicity with much volatile matter at the time of heat hardening with bad productivity is high — and can be satisfied is not found.

[0004] On the other hand about the film adhesive in which heat-resistant thermocompression bonding is possible, some are known, for example, the description about thermosetting polyimide system film adhesive according to the hot melt adhesive of a polyamidoimide system or a polyamide system in JP,1-282283,A is made by the manufacturing method, JP,62-235382,A, JP,62-235383,A, and JP,2-15663,A of the flexible printed circuit board according to polyimide system adhesives in JP,58-157190,A. However, a polyamide system and polyamidoimide system resin have the fault that water absorption benefits the hydrophilic property of an amide group large, and there was a limitation in using for the adhesives as an electronics application which needs dependability. Moreover, thermosetting polyimide system film adhesive was not able to say thermocompression bonding conditions with thing sufficient as sharp electronic parts and film adhesive of the application for which mass-production nature is needed for heat, the effect of a pressure and water, etc. — are for [275 degrees-C and 50 kgf/cm] 2 or 30 minutes, or it is required to stiffen the thing of a semi-hardening condition at an elevated temperature for a long time, and condensation water is generated at the time of hardening. Development of the high-reliability adhesives which fitted a new mounting gestalt by such reason is called for.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention reaches [that the film adhesive using the polyimide resin of specific structure solves the above-mentioned technical problem, and] a header and this invention, as a result of repeating research wholeheartedly in order to obtain the film adhesive excellent in the thermal resistance which can be pasted up in a low-temperature short time.

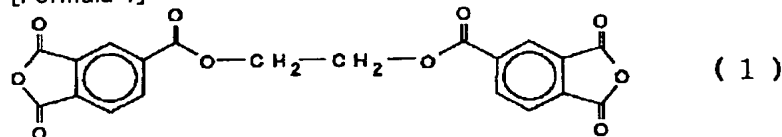
[0006]

[Means for Solving the Problem] b mols of tetracarboxylic dianhydride of a mols of ethylene glycol bis-trimellitic acid 2 anhydrides and others, [this invention] [component / acid] An amine component alpha, c mols of omega-screw (3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane, 1, d mols of 3-screw (3-amino phenoxy) benzene, It consists of e mols of other diamines. $a/(a+b) \geq 0.6$, $0.05 \leq c/(c+d+e) \leq 0.6$, and $0.6 \leq (c+d)/(c+d+e)$, and — $0.900 \leq (a+b)/(c+d+e)$

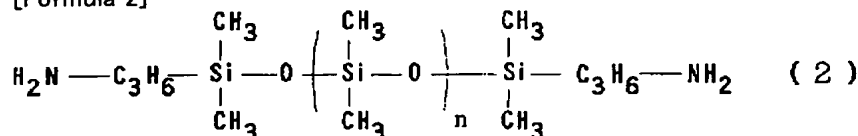
≤ 1.06 It is the film adhesive with which the glass transition temperature which both components were made to react and carries out an imide ring closure at a rate consists of polyimide resin 350 degrees C or less.
 [0007] In this invention, formula (2), 1, and 3-screw (3-amino phenoxy) benzene (it omits Following APB) is expressed [ethylene glycol bis-trimellitic acid 2 anhydride (it omits Following EGTA) used for obtaining the polyimide resin which forms adhesives] with a formula (3) for a formula (1), alpha, and omega-screw (3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane (it omits Following APPS).

[0008]

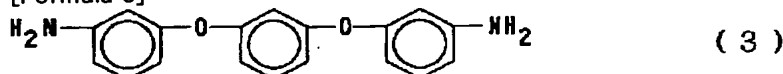
[Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]



[0009] As other tetracarboxylic dianhydride which can be used by this invention For example, 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA), 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), Tetracarboxylic dianhydride, such as 1, 2, 4, 5-benzene tetracarboxylic dianhydride, 2, and 2'-screw (4-(3, 4-dicarboxy phenyl) phenyl) propane 2 anhydride, Furthermore, dicarboxylic acid anhydrides, such as phthalic anhydride (PA), can be raised as a molecular-weight modifier.

[0010] As other diamines which can be used by this invention, for example 1, 4-screw (3-amino phenoxy) benzene, 1, 3-screw (4-amino phenoxy) benzene, 2, and 2-screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) propane (BAPP), - diamino diphenyl ether (4 and 4'-DDE), and 4 and 4 '3, 3'-diamino diphenyl ether, 3, - diamino diphenyl ether, and 4 '4, 4'-diamino diphenyl sulfone (4 and 4'-DDS), 3 and 3'-diamino diphenyl sulfone, 2, and 2-bis-4-aminophenyl hexafluoropropane (BAPF), 2 and 2-bis-4-amino phenoxyphenyl hexafluoropropane (BAPPF), Bis-4-(4-amino phenoxy) phenyl sulfone (BAPS), Bis-4-(3-amino phenoxy) phenyl sulfone (BAPSM), Diamines, such as - diamino benzanilide, m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenylmethane, 2, and 4-diaminotoluene, can be raised.

[0011] In this invention, EGTA which is the indispensable component of tetracarboxylic acid each mole ratio of a tetracarboxylic acid component and a diamine component APPS which is the indispensable component of $a/(a+b) \geq 0.6$ and diamine $0.05 \leq c/(c+d+e) \leq 0.6$ and APB $0.6 \leq (c+d)/(c+d+e) \leq 0.9$ It must be in the range. When there is no mole ratio in the above-mentioned range, thermal resistance is remarkably inferior, or it is not desirable that the solubility over an organic solvent with a very high glass transition temperature and bad adhesion workability falls etc. When there is less EGTA which is especially an indispensable component than 60-mol% of an acid component, the glass transition temperature of the polyimide resin obtained becomes high, and adhesion workability comes to be remarkably inferior. When APPS exceeds 60-mol %, shortly, glass transition temperature becomes low conversely and thermal resistance comes to be remarkably inferior. Moreover, after imide-izing, it is inferior, and a not desirable phenomenon becomes remarkable and, less than [5 mol %], solvent power [as opposed to an organic solvent in APPS] is not suitable for the purpose of this invention. The value of n in a formula (2) APPS used by this invention 6-10, and average molecular weight 600-1000 The thing in the range is desirable from glass transition temperature, an adhesive property, and a heat-resistant point.

[0012] The mole ratio of the acid component in a polycondensation reaction and an amine component is an important factor which determines the molecular weight of the polyimide obtained. It is known well that correlation is between the molecular weight of a polymer, physical properties especially number average molecular weight, and a mechanical property, and the mechanical property is excellent, so that number average molecular weight is large. Therefore, in order to obtain the reinforcement which was excellent practical as adhesives, it is required to be the amount of macromolecules to some extent. At this invention, the equivalent ratio r of a tetracarboxylic acid component and a diamine component is $0.900 \leq (a+b)/(c+d+e) \leq 1.06$. It must be in the range. Since molecular weight becomes it is low and weak, adhesive strength and thermal resistance are inferior and unsuitable at 0.900 or less. Moreover, if there is an acid superfluously, an unreacted carboxylic acid becomes [carry out a decarboxylation at the time of heating, and] the cause of the generation of gas and foaming and is not desirable. For this reason, there must be an acid amine mole ratio in the above-mentioned range.

[0013] The reaction of tetracarboxylic dianhydride and diamine is performed by the well-known approach in an aprotic polar solvent. Aprotic polar solvents are N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMAC), a

N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), a tetrahydrofuran (THF), a jig lime, a cyclohexanone, 1,4-dioxane, etc. On kind of aprotic polar solvent may be used, and two or more kinds may be mixed and it may be used. At this time, the above-mentioned aprotic polar solvent and a nonpolar solvent with compatibility may be mixed and used. Aromatic hydrocarbon, such as toluene, a xylene, and solvent naphtha, is used well. As for the rate of the nonpolar solvent in a mixed solvent, it is desirable that it is 30 or less % of the weight. This is because the solvent power of a solvent declines [a nonpolar solvent] at 30 % of the weight or more and polyamic acid deposits. [0014] It dissolves in the solvent which carried out dehydration purification of the diamine component dried well, and 98% of rates of a ring closure, the reaction of tetracarboxylic dianhydride and diamine adds more preferably 99% or more of tetracarboxylic dianhydride dried well to this, and advances a reaction to it.

[0015] Thus, it continues, and in an organic solvent, heating cyclodehydration is carried out, the obtained polyamic acid solution is imide-ized, and it is made polyimide. In order that the water produced by the imide-ized reaction may block a ring closure reaction, water and an incompatible organic solvent are added into a system, and it carries out azeotropy, and is discharged out of a system using equipments, such as Dean Stark (Dean-Stark) tubing. Although dichlorobenzene is known as water and an incompatible organic solvent, since there is a possibility that a chlorine component may mix as an object for electronics, said aromatic hydrocarbon is used preferably. Moreover, using compounds, such as beta-picoline and a pyridine, as a catalyst of an imide-ized reaction does not bar.

[0016] In this invention, 98% or more of rate of imide-izing is wanted for imide-ization to take place with the heat at the time of adhesion, if an imide ring closure is so good that extent is high and the rate of imide-izing is low, to generate water, and to be more preferably attained 95% or more, since it is not desirable.

[0017] Although the obtained polyimide solution may be used as it is in this invention, it is desirable to throw in this polyimide solution in a poor solvent, to carry out the reprecipitation deposit of the polyimide resin, and to remove and refine an unreacted monomer. The polyimide resin filtered [was refined and] and dried dissolves in an organic solvent again, and let it be a varnish. the solvent used at this time — a reaction solvent — being the same . Moreover, the workability of a spreading desiccation process is considered and the thing with the low boiling point for which the boiling point chooses a solvent 200 degrees C or less preferably is also desirable. As a solvent 200 degrees C or less, by this invention, it considers as ketones, and 1,4-dioxane, a tetrahydrofuran, and a jig lime can be mentioned as an ethers solvent, and N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide can be mentioned for an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclopentanone, and a cyclohexanone as an amide series solvent. These solvents may be used independently, and can also mix and use two or more sorts.

[0018] On a polyimide resin varnish, various additives, such as a lubricating agent for taking out surface smooth nature, a leveling agent, and a defoaming agent, can be added if needed. Moreover, in order to adjust the vapor rate of a solvent, an aromatic hydrocarbons solvent can also be used in the range dissolved in homogeneity.

[0019] In this invention, in order to use polyimide resin as film adhesive. Usually, it casts or applies and a polyimide resin solution (varnish) can be obtained. On mold release sheets, such as a roll metallurgy group sheet and a polyester sheet, for example, a flow coater, It can exfoliate after heating / desiccation, and a film is made to form by a roll coater etc., a film layer can be made to be able to consider as film adhesive or to be able to form like the one side or both sides, using a heat-resistant film base material as a base material, and it can obtain by considering as film adhesive with a base material etc.

[0020] The heat-resistant film base material used in this invention is desirable at the point that that the polyimide resin film excels [coefficient of thermal expansion] in the dimensional stability over a temperature change small, it being rich in flexibility and being easy to deal with it, and the adhesion force with the adhesion resin of this invention are excellent. Especially polyimide resin 350 degrees C or more is excellent in glass transition temperature in respect of the workability in the process which carries out spreading desiccation of the polyimide resin varnish which is the engine performance and glue line as film adhesive, and stability.

[0021] The spreading desiccation to the base material film of an adhesion varnish can use the equipment which combined the hot-air-drying furnace, the flow coater, and the roll coater. It dries that it is also at sufficient temperature and airflow to lead a polyimide resin varnish to a hot-air-drying furnace after coating, and vaporize the solvent of a polyimide resin varnish.

[0022] Although especially the operation of the film adhesive of this invention is not limited, it can use as adhesive tape carrying out thermocompression bonding and pasting up with the heat block cut and heated in the predetermined configuration, etc.

[0023]

[Function] Film adhesive of this invention is characterized by applying to a heat-resistant film base material the polyimide resin imide-ized completely [meltable specific structure] by the organic solvent of a low-boiling point, and being obtained. The polyimide resin of a glue line can double being imide-ized using the solvent of a low-boiling point, and can lose the generating gas at the time of heating nearly completely while it can attain very low ionicity impurity level by carrying out reprecipitation purification.

[0024] Moreover, in spite of excelling in thermal resistance, compared with the heat-curing mold adhesives accompanied by a chemical reaction, it can paste up in a short time extremely at low temperature, and dimensional accuracy of adhesion workability and jointing can be made into the outstanding thing by processing it in the shape of a tape. Although an example explains this invention to a detail below, it is not limited to these examples.

[0025]

[Example]

(Example 1) NMP1260g which carried out dehydration purification is put into the four-lot flask equipped with

desiccation nitrogen gas installation tubing, the condensator, the thermometer, and the agitator, and nitrogen gas is violently stirred for 10 minutes with a sink. Next, APB 58.47g (0.200 mols) and APPS 116.00g (average molecular weight of 870 or 0.133 mols) are supplied, and it stirs until it heats a system at 60 degrees C and becomes homogeneity. The system was cooled at 5 degrees C by the iced water bath after dissolving in homogeneity, and it added, having bet EGTA 149.20g (0.364 mols) for 15 minutes with the shape of powder, and churning was continued after that for 3 hours. The flask was kept at 5 degrees C in the meantime.

[0026] Then, nitrogen gas installation tubing and a condensator were removed, the flask was equipped with Dean Stark tubing which filled the xylene, and xylene 140g was added in the system. It replaced with the oil bath and the water which heats a system at 200 degrees C and is generated was removed out of the system. When it heats for 4 hours, generating of the water from a system is no longer accepted. This reaction solution was thrown in in a lot of methanols after cooling, and polyimide resin was deposited. Reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C after filtering solid content for 12 hours, and the solvent was removed. Although the 5.6-micrometer absorption originating in annular imide association was accepted when the infrared absorption spectrum was measured with the KBr briquette method, the 6.06-micrometer absorption originating in amide association could not be accepted, but having imide-ized this resin 100% was confirmed. Thus, 325.52g (93% of yield) of obtained polyimide resin was dissolved in a cyclohexanone/toluene (90/10 w/w%), and the polyimide resin varnish of 30% of solid content was prepared.

[0027] This polyimide resin varnish was applied to the polyimide film (YUPI REXX S, Ube Industries, Ltd. make) with a thickness of 50 micrometers, and stoving was carried out at 200 degrees C by 120 degrees C with the hot blast circulation type dryer for 1 hour for 0.5 hours. It was 20 micrometers, when the thickness of the film after cooling was measured and the thickness of a glue line was calculated. The adhesion side of the obtained film did not show adhesiveness at all at a room temperature, but was a tuck free-lancer.

[0028] It pasted up with the heat press which has the heat block made from phosphor bronze in the field which has the metallic luster which has not carried out black processing of 35-micrometer electrolytic copper foil in this film adhesive, and the test piece was produced. Thermocompression bonding of the adhesion conditions was carried out for 210-degree-C 2 seconds, and they were annealed for 30 seconds at 210 degrees C after opening **. The pressure concerning an adhesion side was 4kg/cm² as a result of the count from gage pressure and adhesion area. The 180-degree Peel reinforcement of this test piece was 1.81 kgf/cm. Moreover, the 180-degree Peel reinforcement after 168-hour processing is 1.46 kgf/cm under 85-degree-C85% of environment, and the adhesive strength which was excellent to copper was shown. The adhesion resin layer carried out cohesive failure of the fracture surface, and foaming was not accepted at all. Moreover, it turned out that the adhesive strength which was excellent also to the polyimide film of a base material is shown. Results including other engine performance are shown in the 1st table. the acid at this time, and the mole ratio of an amine — respectively — $a/(a+b) = 1$, $c/(c+d+e) = 0.45$, and $(c+d)/(c+d+e)=1$ it is .

[0029] (Examples 2-4) By the same approach as an example 1, the polyimide resin varnish was prepared at the acid, the class of amine component, and rate which were shown in the 1st table, it applied to the polyimide film, and film adhesive was created. These engine performance is shown in the 1st table.

[0030]

[Table 1]

第 1 表

配合	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	() 内は当量比			
アミン成分	APB (55) APPS (45)	APB (75) APPS (25)	APB (55) APPS (25) BAPP (20) EGTA (100)	APB (45) APPS (15) BAPP (20) EGTA (100)
酸成分	EGTA (100)	EGTA (98) PA (2)		
r	1	1	0.990	0.990
ガラス転移温度 (°C)	81	126	131	135
溶剤可溶性				
NMP	溶解	溶解	溶解	溶解
シクロヘキサノン	溶解	溶解	溶解	溶解
耐熱性フィルム基材	ユービレックス S 50 μm 20 μm	ユービレックス S 50 μm 20 μm	ユービレックス S 50 μm 20 μm	ユービレックス S 50 μm 20 μm
接着面厚み				
接着条件				
温度 (°C)	210	210	210	210
時間 (秒)	2+30	5+25	3+25	3+25
圧力 (kg/cm ²)	6	6	6	6
ピール強度 (kg/cm)				
常態	1.81	1.96	1.90	1.93
H H B T - 168	1.46	1.63	1.56	1.60
剥離界面	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

[0031] (Example 5) The polyimide resin varnish obtained in the example 1 was applied to biaxial-stretching polyester film, and stoving was carried out at 200 degrees C by 120 degrees C for 1 hour for 30 minutes. After cooling, polyester film was exfoliated and film adhesive was obtained. This film showed the adhesive strength which was excellent to copper foil, and was very effective in adhesion of a semiconductor chip and a leadframe.

[0032] (Example 1 of a comparison) Although polyamic acid was prepared, and it heated further and being imide-ized completely like the example 1 from APB 58.47g (0.200 mols), and APPS 116g (0.133 mols), 1, 2, and 4, and 42.75g (0.196 mols) of 5-benzene tetracarboxylic dianhydride and EGTA 40.54g (0.131 mols), solid content was not able to deposit as the reaction progressed and the polyimide resin varnish of fusibility was not able to be obtained. the acid at this time, and the mole ratio of an amine — respectively — $a/(a+b) = 0.5$ and $c/(c+d+e) = 0.4$ and $(c+d)/(c+d+e) = 0.4$ it is .

[0033] (Example 2 of a comparison) Like the example 1, from APB 58.47g (0.200 mols), BAPSM 86.50g (0.200 mols) and EGTA 72.96g (0.235 mols), and BPDA 46.13g (0.157 mols), polyamic acid was prepared, and it heated further and imide-ized. Although it was going to dissolve in the cyclohexanone after reprecipitation purification, it did not

dissolve, but it dissolved in NMP. Although this was applied to the polyimide film like the example 1, desiccation conditions were made into 300-degree -C 0.5 hours for 250-degree-C 1 hour for 120-degree-C 1 hour. In the adhesive evaluation to copper, although stuck by pressure in 210-degree-C 70 seconds, the Peel reinforcement was 0.04 kgf/cm. The acid at this time and the mole ratio of an amine are each. It is $a/(a+b) = 0.6$, $c/(c+d+e) = 0$, and $(c+d)/(c+d+e) = 0.5$.

[0034] (Example 3 of a comparison) Like the example 1, from APB 58.47g (0.200 mols), APPS 58.00g (0.067 mols) and EGTA 32.43g (0.105 mols), and BTDA 50.53g (0.157 mols), polyamic acid was prepared, and it heated further and imide-ized. It dissolved after [DMF] reprecipitation purification. Although this was applied to the polyimide film like the example 1, desiccation conditions were made into 250-degree-C 1.5 hours for 120-degree-C 1 hour. In the adhesive evaluation to copper, although stuck by pressure in 210-degree-C 70 seconds, the Peel reinforcement was 0.12 kgf/cm. The acid at this time and the mole ratio of an amine are each. It is $a/(a+b) = 0.4$, $c/(c+d+e) = 0.25$, and $(c+d)/(c+d+e) = 1$.

[0035] When the mole ratio of tetracarboxylic dianhydride and diamine separates from the range of this invention compared with an example, it turns out that the solubility of polyimide resin and adhesive strength decline remarkably.

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is possible to offer film adhesive with the high dependability which reconciled thermal resistance and adhesion workability. It can paste up in a low-temperature short time, although the copper which is especially easy to oxidize is used as a leadframe, a front face is not oxidized, it can be pasted, and utility value is very high industrially as a semi-conductor mounting ingredient.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331444

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E	9285-4 J		
7/00	J H K	6770-4 J		
7/02	J K D	6770-4 J		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-144181

(22)出願日 平成4年(1992)6月4日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 奥川 良隆

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 吉田 達弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 鈴木 敏夫

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 低温熱圧着可能なフィルム接着剤

(57)【要約】

【構成】 酸成分がエチレングリコールビストリメリット酸二無水物 a モルと他のテトラカルボン酸二無水物 b モル、アミン成分が α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン c モル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン d モルと、他のジアミン e モルからなり、 $a / (a + b) \leq 0.6$ 、 $0.05 \leq c / (c + d + e) \leq 0.6$ 、 $0.6 \leq (c + d) / (c + d + e)$ 、かつ $0.900 \leq (a + b) / (c + d + e) \leq 1.06$ の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤。

【効果】 低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を耐熱性フィルム基材に塗布して得られるフィルム接着剤は、耐熱性に優れ、低温で短時間に接着可能であり、接着作業性、接着部の寸法精度に優れ、信頼性が高く、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸成分がエチレングリコールビストリメリット酸二無水物 a モルと他のテトラカルボン酸二無水物 b モル、アミン成分が α 、 ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン c モル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン d モルと、他のジアミン e モルからなり、 $a / (a + b) \geq 0.6$ 、 $0.05 \leq c / (c + d + e) \leq 0.6$ 、 $0.6 \leq (c + d) / (c + d + e)$ 、かつ $0.900 \leq (a + b) / (c + d + e) \leq 1.06$ の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤。

【請求項2】 請求項1の接着剤が耐熱性フィルム基材の片面又は両面に施されたフィルム接着剤。

【請求項3】 耐熱性フィルム基材が、ガラス転移温度が350℃以上であるポリイミドフィルムである請求項2のフィルム接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れ、低温短時間で接着可能なフィルム接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体チップが高機能大容量化によって大型化する一方、素子の大きさは電子機器小型化の要求から従来と変わらない外形を保つことが要求されている。この半導体チップの高密度化と高密度実装に対応した新しい実装方式が幾つか提案されている。この新しい実装方式に、ダイ・パッドのないリードフレームの上にチップを載せるCOL（チップ・オン・リード）とチップの上にリードを載せるLOC（リード・オン・チップ）の二つの構造がある。従来方式ではチップ面積が大きすぎインナーリードの面積が確保できなくなるが、これらの方式では両面接着テープによって半導体チップとリードフレームを接着し大容量化によるチップ面積の増大にも拘らず従来と同じ外形のパッケージに納めることができる。さらに、チップ内配線やワイヤー・ボンディングの合理化、配線短縮による信号高速化等の利点も挙げることができる。

【0003】COL、LOC構造の半導体装置において、半導体チップとリードフレームは、接着剤によって固定されている。この接着剤には吸湿時に界面が剥離しないこと、リフロー半田時や温度サイクルなどの熱応力を受けた時に界面が剥離しないこと、など優れた接着力が要求される。また、加熱接着時に揮発成分が多いことは、作業環境やリードなどを汚染することから好ましくない。さらに量産性を考えると接着はできる限り短時間で可能あることが望まれる。従来、これらの用途にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したもの

が使用されている。接着剤としてはエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴムフェノール樹脂系の熱硬化型樹脂が使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に高温長時間を要し生産性が悪い、加熱硬化時の揮発成分が多い、吸湿性が高い、など上記の要求を満たしているとは言い難く満足できる材料が見当たらない。

【0004】一方、耐熱性の熱圧着可能なフィルム接着剤についてはいくつか知られており、例えば、特開平1-282283号公報には、ポリアミドイミド系やポリアミド系のホットメルト接着剤、特開昭58-157190号公報には、ポリイミド系接着剤によるフレキシブル印刷回路基板の製造法、特開昭62-235382号、特開昭62-235383号及び特開平2-15663号公報には、熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤に関する記述がなされている。ところが、ポリアミド系やポリアミドイミド系樹脂は、アミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し、信頼性を必要とするエレクトロニクス用途としての接着剤に用いるには限界があった。また熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤は、熱圧着条件が、275℃、50kgf/cm²、30分間であつたり、半硬化状態のものを高温で長時間硬化させたりすることが必要で、また硬化時に縮合水が発生するなど、熱や圧力、水の影響などに鋭敏な電子部品や、量産性を必要とされる用途のフィルム接着剤としては充分なものとはいえなかった。このような理由で、新しい実装形態に適した高信頼性接着剤の開発が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温短時間で接着可能な耐熱性に優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂を用いたフィルム接着剤が上記課題を解決することを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸成分がエチレングリコールビストリメリット酸二無水物 a モルと他のテトラカルボン酸二無水物 b モル、アミン成分が α 、 ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン c モル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン d モルと、他のジアミン e モルからなり、 $a / (a + b) \geq 0.6$ 、 $0.05 \leq c / (c + d + e) \leq 0.6$ 、 $0.6 \leq (c + d) / (c + d + e)$ 、かつ $0.900 \leq (a + b) / (c + d + e) \leq 1.06$ の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤である。

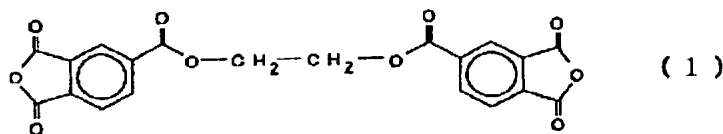
【0007】本発明において、接着剤を形成するポリイミド樹脂を得るのに用いるエチレングリコールビストリメリット酸二無水物（以下EGTAと略す）は式

(1)、 α 、 ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン（以下APPSと略す）は式(2)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン（以下APBと略す）は

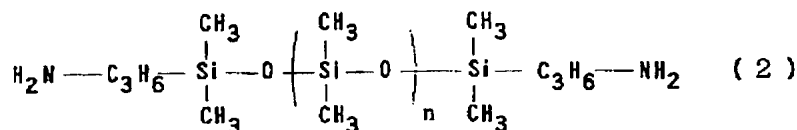
式(3)で表わされるものである。

【化1】

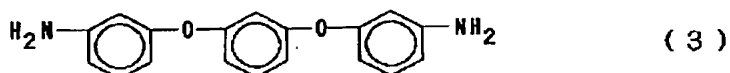
【0008】



【化2】



【化3】



【0009】本発明で利用できる他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル)プロパン二無水物などのテトラカルボン酸二無水物、さらには分子量調節剤として無水フタル酸(PA)などのジカルボン酸無水物をあげることができる。

【0010】本発明で利用できる他のジアミンとしては、例えば1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DDE)、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス-4-アミノフェニルヘキサフルオロプロパン(BAPF)、2,2-ビス-4-アミノフェノキシフェニルヘキサフルオロプロパン(BAPPF)、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(BAPS)、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(BAPSM)、4,4'-ジアミノベンズアニリド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4-ジアミノトルエンなどのジアミンをあげることができる。

【0011】本発明において、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分の各々のモル比は、テトラカルボン酸の必須成分であるEGTAが $a/(a+b) \geq 0.6$ 、ジアミンの必須成分であるAPPSが $0.05 \leq c/(c+d+e) \leq 0.6$ 、APBが $0.6 \leq (c+d)/(c+d+e) \leq 0.9$ の範囲になければならない。モル比が上記の範囲にないと耐熱性が著しく劣る、あるいはガラス

転移温度が極めて高く接着作業性が悪い、有機溶剤に対する溶解性が低下するなど、好ましくない。特に必須成分であるEGTAが酸成分の60モル%より少ないと、得られるポリイミド樹脂のガラス転移温度が高くなり、接着作業性が著しく劣るようになる。APPSが60モル%を越えると今度は逆にガラス転移温度が低くなり、耐熱性が著しく劣るようになる。また、APPSが5モル%以下では、イミド化後、有機溶剤に対する溶解力が劣り好ましくないなどの現象が顕著となり、本発明の目的に適さない。本発明で使用するAPPSは、式(2)におけるnの値が6~10、平均分子量が600~1000の範囲にあるものが、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。

【0012】重縮合反応における酸成分とアミン成分のモル比は、得られるポリイミドの分子量を決定する重要な因子である。ポリマーの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られ、数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、接着剤として実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の当量比rは、 $0.900 \leq (a+b)/(c+d+e) \leq 1.06$ の範囲になければならない。0.900以下では分子量が低くて脆くなるため、接着力や耐熱性が劣り不適当である。また酸が過剰にあると未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくない。このため酸アミンモル比は上記の範囲になければならない。

【0013】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグリム、シクロヘキサノン、

1,4-ジオキサンなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミク酸が析出するためである。

【0014】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0015】このようにして得たポリアミク酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク (Dean-Stark) 管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロロベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒としてβ-ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0016】本発明において、イミド閉環は程度が高いほどよく、イミド化率が低いと接着時の熱でイミド化が起り、水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望まれる。

【0017】本発明では得られたポリイミド溶液はそのまま用いても良いが、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製することが好ましい。精製、濾過、乾燥したポリイミド樹脂は、再び有機溶剤に溶解してワニスとする。この時使用する溶剤は反応溶媒と同じでも良い。また塗布乾燥工程の作業性を考え、沸点の低い、好ましくは沸点が200℃以下の溶剤を選択することも好ましい。200℃以下の溶剤として、本発明ではケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを、エーテル系溶剤として1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを、アミド系溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0018】ポリイミド樹脂ワニスには、表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香

族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0019】本発明において、ポリイミド樹脂をフィルム接着剤とするには、通常はポリイミド樹脂溶液 (ワニス) を流延あるいは塗布して得られ、例えば、ロールや金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離してフィルム接着剤としたり、耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面又は両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができる。

【0020】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取扱い易いこと、本発明の接着樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特に、ガラス転移温度が350℃以上のポリイミド樹脂は、フィルム接着剤としての性能と接着層であるポリイミド樹脂ワニスを塗布乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0021】接着ワニスの基材フィルムへの塗布乾燥は、熱風乾燥炉とフローコーターやロールコーターを組み合わせた装置などを用いることができる。ポリイミド樹脂ワニスを塗工後、熱風乾燥炉に導きポリイミド樹脂ワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。

【0022】本発明のフィルム接着剤の使用方法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0023】

【作用】本発明のフィルム接着剤は、低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を耐熱性フィルム基材に塗布して得られることを特徴とする。接着層のポリイミド樹脂は再沈精製することによって極めて低いイオン性不純物レベルを達成できると共に、低沸点の溶剤を使用しイミド化されていることを合わせて加熱時の発生ガスをほぼ完全に無くすることができる。

【0024】また、耐熱性に優れているにも拘らず、化学反応を伴う熱硬化型接着剤に比べると低温で極めて短時間に接着可能であり、テープ状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

(実施例1) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP 1260 gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次にAPB 58.47 g (0.200モル) とAPPS 116.

00 g (平均分子量870、0.133モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、EGTA 149.20 g (0.364モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0026】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にキシレン140 gを添加した。油浴に代えて系を200℃に加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥し、溶剤を除いた。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 μmの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 μmの吸収を認めることはできず、この樹脂は100%イミド化していることが確かめられた。このようにして得たポリイミド樹脂325.52 g (収率93%)をシクロヘキサノン/トルエン (90/10 w/w%)に溶解し、固形分30%のポリイミド樹脂ワニスを調製した。

【0027】このポリイミド樹脂ワニスを厚さ50 μmのポリイミドフィルム (ユーピレックスS、宇部興産(株)製)に塗布し、熱風循環式乾燥機で120℃で0.5時間、200℃で1時間加熱乾燥した。冷却後フィルムの厚みを測定し、接着層の厚みを計算したところ20 μmであった。

得られたフィルムの接着面は、室温では全く粘着性を示さずタックフリーであった。

【0028】このフィルム接着剤を35 μm電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢のある面にリン青銅製のヒートブロックを有する熱プレスで接着して試験片を作製した。接着条件は210℃2秒間熱圧着し、圧を開放後210℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4kg/cm²であった。この試験片の180度ピール強度は1.81kgf/cmであった。また、85℃85%の環境下で168時間処理後の180度ピール強度は1.46kgf/cmであり、銅に対し優れた接着力を示した。破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。また、基材のポリイミドフィルムに対しても優れた接着力を示していることが分かった。他の性能も含めて結果を第1表に示す。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $a/(a+b)=1$ 、 $c/(c+d+e)=0.45$ 、 $(c+d)/(c+d+e)=1$ である。

【0029】(実施例2~4)実施例1と同様の方法にて、第1表に示した酸とアミン成分の種類と割合でポリイミド樹脂ワニスを調製し、ポリイミドフィルムに塗布し、フィルム接着剤を作成した。これらの性能を第1表に示す。

【0030】

【表1】

第 1 表

実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合			
アミン成分	() 内は当量比 APB (55) APPS (45) EGTA (100)	APB (75) APPS (25) EGTA (98) PA (2)	APB (55) APPS (25) BAPP (20) EGTA (100)
酸成分			
r	1	0.990	0.990
ガラス転移温度 (°C)	81	126	135
溶剤可溶性			
NMP	溶解	溶解	溶解
シクロヘキサノン	溶解	溶解	溶解
耐熱性フィルクム基材	ユービレックス S	ユービレックス S	ユービレックス S
接合厚み	50 μm 20 μm	50 μm 20 μm	50 μm 20 μm
接合条件			
温度 (°C)	210	210	210
時間 (秒)	2 + 30	5 + 25	3 + 25
圧力 (kg/cm ²)	6	6	6
ピール強度 (kg/cm)			
常温	1.81	1.96	1.93
HBT-168	1.46	1.63	1.60
剥離界面	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

【0031】 (実施例5) 実施例1で得られたポリイミド樹脂ワニスを二軸延伸ポリエステルフィルムに塗布し、120°Cで30分、200°Cで1時間加熱乾燥した。冷却後、ポリエステルフィルムを剥離してフィルム接着剤を得た。このフィルムは、銅箔に対して優れた接着力を示し、半導体チップとリードフレームの接着に極めて有効であった。

【0032】 (比較例1) 実施例1と全く同様に、APB 58.47 g (0.200モル) と、APPS 116 g (0.133モル)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物42.75 g (0.196モル) とEGTA 40.54 g (0.131モル) と

からポリアミック酸を調製し、さらに加熱してイミド化した。反応が進むにつれ固形分が析出し、可溶性のポリイミド樹脂ワニスを得ることができなかった。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $a/(a+b) = 0.5$ 、 $c/(c+d+e) = 0.4$ 、 $(c+d)/(c+d+e) = 0.4$ である。

【0033】 (比較例2) 実施例1と同様に、APB 58.47 g (0.200モル) とBAPSM 86.50 g (0.200モル)、EGTA 72.96 g (0.235モル) とBPDA 46.13 g (0.157モル) とからポリアミック酸を調製し、さらに加熱してイミド化した。再沈精製後シクロヘキサノン

に溶解しようとしたが溶解せず、NMPに溶解した。これを実施例1と同様にポリイミドフィルムに塗布したが、乾燥条件は、120℃1時間、250℃1時間、300℃0.5時間とした。銅に対する接着性の評価では、210℃70秒で圧着したがピール強度は0.04kgf/cmであった。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $a/(a+b) = 0.6$ 、 $c/(c+d+e) = 0$ 、 $(c+d)/(c+d+e) = 0.5$ である。

【0034】(比較例3) 実施例1と同様に、APB 58.47g (0.200モル) とAPPS 58.00g (0.067モル)、EGTA 32.43g (0.105モル) とBTDA 50.53g (0.157モル) とからポリアミック酸を調製し、さらに加熱してイミド化した。再沈精製後DMFに溶解した。これを実施例1と同様にポリイミドフィルムに塗布したが、乾燥条件は、120℃1時間、250℃1.5時間とした。銅に対する接着性の評価では、210℃70秒で圧着し

たがピール強度は0.12kgf/cmであった。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $a/(a+b) = 0.4$ 、 $c/(c+d+e) = 0.25$ 、 $(c+d)/(c+d+e) = 1$ である。

【0035】実施例に比べると、テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比が本発明の範囲から外れると、ポリイミド樹脂の溶解性や接着力が著しく低下することがわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。特に、酸化され易い銅をリードフレームとして使用するのに、低温短時間で接着可能であり、表面を酸化させることがなく接着でき、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。